

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-088409

(43)Date of publication of application : 09.04.1993

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 15/09  
G03G 15/20

(21)Application number : 04-049735

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 06.03.1992

(72)Inventor : NAKAMURA TATSUYA  
KASUYA TAKASHIGE  
NAGATSUKA TAKAYUKI  
CHIBA TATSUHIKO  
KANBAYASHI MAKOTO

## (30)Priority

Priority number : 03 81192  
03 97862  
03213056

Priority date : 22.03.1991  
04.04.1991  
31.07.1991

Priority country : JP

JP

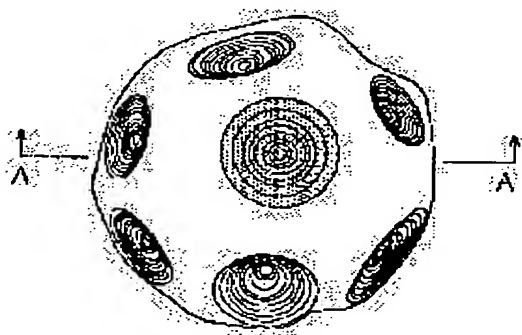
JP

## (54) DEVELOPER FOR ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPMENT, IMAGE FORMING METHOD, AND HEATING FIXING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a developer for electrostatic charge image development having excellent with less deterioration of an external additive and less change of performance by containing a specified quantity of a low softening point material in a toner, and providing a plurality of recessed parts on the particle surface of the toner.

CONSTITUTION: A toner formed by suspension polymerizing method is contained. This toner contains 5-30wt.% of a low softening point material, and a plurality of recessed members are provided on the toner particle surface of the toner. Preferably, the main part of a phase B mainly consisting of the low softening point material is preferably present in the center part of the toner particle, and the area of the phase B is 10-45% in the section of the toner particle. Preferably, a thermal fixing toner directly obtained by suspension polymerizing method and having the structure divided into a phase A mainly consisting of a high softening point resin A and the phase B mainly consisting of the low softening point resin B, in which the phase mainly consisting of B is not present near the surface from the surface of the toner particle to the depth 0.15 times the toner grain size, and further the quantity of a dispersion stabilizing agent present on the surface of the toner is less than 0.2wt.% to the toner is contained.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 28.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2670468

[Date of registration] 04.07.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J.P.) (12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号  
特開平5-88409  
(43)公開日 平成5年(1993)4月9日

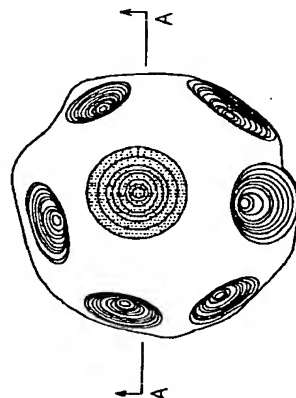
(51)IntCl. <sup>4</sup>	G 03 G	9/087	15/09	15/20	101	8305-2H	6830-2H	7144-2H	7144-2H	F I	技術指示箇所
(21)出願番号	特願平4-48735	(71)出願人	000001007	キヤノン株式会社							
(22)出願日	平成4年(1992)3月8日	(72)発明者	中村 建敏	東京都大田区下丸子3丁目30番2号							
(31)優先権主張番号	特願平3-81192	(72)発明者	柏谷 貴直	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内							
(32)優先日	平3(1991)3月22日	(72)発明者	永塚 賢幸	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内							
(33)優先権主張国	日本(J.P.)	(72)発明者	井理士 丸島 儀一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内							
(31)優先権主張番号	特願平3-97892	(74)代理人	弁理士 丸島 儀一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内							
(32)優先日	平3(1991)4月4日										
(33)優先権主張国	日本(J.P.)										
(31)優先権主張番号	特願平3-213056										
(32)優先日	平3(1991)7月31日										
(33)優先権主張国	日本(J.P.)										

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用現像剤、画像形成方法及び加熱定着方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、耐久劣化が少なく、加熱定着性に優れているトナーを提供することにある。さらに、本発明は、細線再現性、ハイレイト部の解像性に優れている画像形成方法及び低消費電力で良好な定着をおこなえる加熱定着方法を提供することにある。

【構成】 本発明は、静電重合法によって生成されたトナーを含有する静電荷像現像用現像剤であり、該トナーは、低軟化点物質を5乃至30重量%含有し、該トナーのトナー粒子表面には凹部を複数個有していることを特徴とする静電荷像現像用現像剤に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電重合法によって生成されたトナーを含有する静電荷像現像用現像剤において、該トナーは、低軟化点物質を5乃至30重量%含有し、該トナーのトナー粒子表面には凹部を複数個有していることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項2】 低軟化点物質を主体とする相Bの主要部がトナー粒子の中心部に存在し、トナー粒子の断面において、相Bの面積が10〜45%である請求項1の静電荷像現像用現像剤。

【請求項3】 トナーは、リン酸カルシウム微粉の存在下で静電重合法により調製されたものであり、トナー粒子表面にトナーを基調として0.005〜0.2重量%のリン酸カルシウムが存在している請求項1の静電荷像現像用現像剤。

【請求項4】 静電重合法によって直接得られたトナーであって、高軟化点樹脂(A)及び低軟化点物質(B)の二種の成分を少なくとも含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー粒子の表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在せず、さらに、トナー粒子の表面に存在する分散安定剤の量が該トナーに対して0.2重量%以下である高定着性トナーを含有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項5】 前記静電重合法に用いる分散剤が、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>であり、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>分散媒体中であって、少なくとも二種の化合物の反応により生成されたCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項4の静電荷像現像用現像剤。

【請求項6】 トナー粒子が、投影面に対し、①半径rの最大内接円と半径Rの最小外接円との間に、 $1.00 < R/r < 1.20$

の関係を満足するトナーであり、かつ、

②投影面の周辺長Lと内接円の円周長2πrとの間に、 $1.01 < L/2\pi r < 2.00$

の関係を満足する凹凸がトナー粒子上に形成されている請求項4の静電荷像現像用現像剤。

【請求項7】 トナーのA、B二種の成分の比率が、A:B=50:50〜95:5の範囲である請求項4乃至6のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

【請求項8】 トナーの成分Bが低融点ワックスである請求項4乃至7いずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

【請求項9】 トナーの成分Bの融点が、30〜130℃の範囲内にある請求項4乃至9のいずれかに記載の静電荷像現像用現像剤。

【請求項10】 トナーは、低軟化点物質(B)を5乃至30重量%含有し、トナー粒子表面には凹部を複数個有している請求項4の静電荷像現像用現像剤。

【請求項11】 トナー粒子と磁性粒子で形成されてい

(2)

る磁気ブラスを現像剤相対上に有し、該現像剤相対と相像保持体との間に交流成分と直流成分で形成されているバイアス電界を印加し、かつ該相像保持体と該現像剤相対とで面成される現象領域に、磁性粒子の体積比が、10〜40%となるように磁気ブラスを形成し、増像を現像する画像形成方法において、該トナーが、懸濁重合法によって生成されたものであり、少なくとも高軟化点樹脂(A)、低軟化点物質(B)二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、トナー粒子の表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しない構造を有するトナーと、磁性粒子を含有する静電荷像現像用現像剤で形成された磁気ブラスで増像を現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項12】 トナー粒子が、投影面に対し、①半径rの最大内接円と半径Rの最小外接円との間に、 $1.00 < R/r < 1.20$

の関係を満足するトナーであり、且つ、

②投影面の周辺長Lと内接円の円周長2πrとの間に、 $1.01 < L/2\pi r < 2.00$

の関係を満足する凹凸が表面に形成されている請求項1の画像形成方法。

【請求項13】 トナーのA、B二種の成分の比率が、A:B=50:50〜95:5の範囲である請求項1又は12の画像形成方法。

【請求項14】 トナーの成分Bが、低融点ワックスである請求項1乃至13いずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 トナーの成分Bの融点が、30〜130℃の範囲内である請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 磁性粒子の平均径が20〜80μmであり、400メッシュ以下の微粉の含有量が20重量%以下であり、250メッシュ以上の粗粉の含有量が20重量%以下である請求項1乃至15のいずれか一つに記載の画像形成方法。

【請求項17】 トナーは、低軟化点物質(B)を5乃至30重量%含有し、トナー粒子表面には凹部を複数個有している請求項11の画像形成方法。

【請求項18】 相像保持体とこれに対する現像剤相対との現象領域で増像をトナーで現像する画像形成方法において、該現像剤相対にトナーを供給するための供給ローラーと該供給ローラーの下流側に設けられた現像剤塗付ブレードとが該現像剤相対に圧接しており、かつ、該トナーとして、懸濁重合法によって生成されたトナーであって、少なくとも高軟化点樹脂(A)及び低軟化点物質(B)の二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しない非

までの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しない非

(3)

磁性一成分トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項19】 現像剤担持体の表面が、少なくとも1個の突起を有する微粒子を含有した樹脂層を有する請求項18の画像形成方法。

【請求項20】 増感剤担持体と現像剤担持体上のトナー層表面との間に微小空隙を形成し、この空隙に交番電場を印加する請求項18又は19の画像形成方法。

【請求項21】 トナー粒子が、投影面に対し、  
①半径の最大内接円と半径Rの最小外接円との間に、  
1.  $0.0 < R/r < 1.20$

②投影面の周辺長と内接円の円周Lとの間に、  
1.  $0.1 < L/L_0 < 2.00$

の関係を満足する凹凸がトナー上に形成されている請求項18の画像形成方法。

【請求項22】 トナーのA、B二種の成分の比率が  
A : B = 50 : 50 ~ 95 : 5の範囲にある請求項18又は21に記載の画像形成方法。

【請求項23】 トナーの成分Bが、低熔点ワックスである請求項18、21又は22のいずれか一つに記載の画像形成方法。

【請求項24】 前記トナーの成分Bの熔点が、30 ~ 130℃の範囲内にある請求項18及び21乃至23のいずれか一つに記載の画像形成方法。

【請求項25】 トナーは、低軟化点物質(B)を5乃至30重量%含有し、トナー粒子表面には凹凸を複数個有している請求項18及び21乃至24のいずれか一つに記載の画像形成方法。

【請求項26】 加熱体と、フィルムを介して記録材を露光照射に露光させる加圧部材とにより、トナーの現像剤を記録材に加熱定着する方法において、該トナーは、熱安定性樹脂(A)及び低軟化点物質(B)の二種とを含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー粒子の表面からトナー粒子径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しないトナーを用いることを特徴とする加熱定着方法。

【請求項27】 トナー粒子が、投影面に対し、  
①半径rの最大内接円と半径Rの最小外接円との間に、  
1.  $0.0 < R/r < 1.20$

の関係を満足するトナーであり、かつ、  
②投影面の周辺長と内接円の円周Lとの間に、  
1.  $0.1 < L/L_0 < 2.00$

の関係を満足する凹凸がトナー上に形成されている請求項26の加熱定着方法。

【請求項28】 トナーのA、B二種の成分の比率が  
A : B = 50 : 50 ~ 95 : 5の範囲にある請求項26又は27に記載の加熱定着方法。

【請求項29】 トナーの成分Bが、低熔点ワックスである請求項26乃至28のいずれか一つに記載の加熱定着方法。

【請求項30】 トナーの成分Bの熔点が、30 ~ 130℃の範囲内にある請求項26乃至29のいずれか一つに記載の加熱定着方法。

【請求項31】 トナーは、低軟化点物質(B)を5乃至30重量%含有し、トナー粒子表面には凹凸を複数個有している請求項26乃至30のいずれか一つに記載の加熱定着方法。

【発明の詳細な説明】  
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真の如き画像形成方法において、静電潜像を現像するための現像剤、画像形成方法及びトナー像を加熱定着する方法に関する。

【0002】  
【従来の技術】 電子写真法とは、米国特許第2,297,691号明細書等に記載されている如く、多数の方法が知られており、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電気的潜像を形成し、該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き記録材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着処理を行う方法である。トナーを用いて現像する方法或いはトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。近年にあっては、かかる電子写真法に対し、高速複写化、高画質化が求められている。

【0003】 また、一般にトナーを製造する方法としては、熱可塑性樹脂中に染料または顔料の如き着色剤及び/又は荷電剤等の添加剤を溶解混合し、均一分散した後、微粉砕し、分級により所望の粒径を有するトナーを製造する方法が知られている。

【0004】 これら粉砕法によるトナーにおいては、一般に不定形を有している為、潜像に対し忠実な再現を行うにも限界がある。粉砕法に於て高画質化をはかる為には、より小粒径に粉砕する必要がある。しかし、小粒径化はより多くのエネルギーが必要になること、及びトナー収率が悪くなる傾向がある。

【0005】 さらに、粉砕法によるトナーにおいては、ワックスなどの熱塑性物質を添加する場合に制約がある。すなわち、熱塑性物質の分散性を十分なレベルとするためには、①樹脂との相溶性において、溶解して液状にならないこと、②熱塑性物質の含有量をある一定量以下にすることなどである。このような制約のため、粉砕法によるトナーの定着性には限界がある。

【0006】 これら不定形トナーに対し、球形トナーが提案されている。例えば、特公明56-13945号公報では、溶融スプレー法により球形トナーを得る方法が

(4)

提案されている。特公明57-51676号公報では、不定形トナーに有機溶剤を少量添加し、希釈下精練処理を行うことにより球形トナーを得る方法が提案されている。更に、特公明36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報等には、懸濁重合法を用いて球形トナーを得る方法が開示されている。

【0007】 これら球形トナーは、その形状が均一であるため、潜像に対して忠実に付着しやすい。特に潜像のエッジ部では、微小な乱れがなくなり、高画質になる。さらに、懸濁重合法による球形トナーを得た場合、トナー粒子の小粒径化も容易であり、一層高画質化に適したものとなる。

【0008】 また、懸濁重合法によるトナー（以後、重合トナー）は、粉砕法によって得られた不定形のトナーと比較して、カプセル構造の機能を持たせやすく、多くのワックスを内包化することができ、良好な定着性と耐オフセット性が期待できる。

【0009】 一方、球状トナーは、各種添加剤を添加してもその特性が劣化しやすく、耐久性が充分なトナーを得ることが困難であり、また、感光体への付着力が強く転写工程後のトナークリーニングが不十分となりやすいという報告もいくつか見られる。

【0010】 また、懸濁重合法においては、水に代表される分散媒体中に、これと実質的に非相溶性の重合性単量体を分散し、重合させてトナー粒子を形成している。粒径分布のシャープなトナー粒子を得るためには、この液状分散媒体中に懸濁させた重合性単量体組成物の液滴（重合性単量体組成物粒子）を、重合過程で一定の径に、いかに安定に保つことが極めて重要な課題となる。

【0011】 この課題解決のためには、トナーの環境特性（例えば耐湿度）に悪影響を与えないこと、重合性単量体組成物の液滴と分散媒体の界面との好適な界面張力を与える分散安定剤の探索とその処理工程が極めて重要となる。

【0012】 近年、複写装置またはプリンタは、単なるオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機のみならず、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野にまで使われ始めている。

【0013】 そのため小型、軽量、低消費電力といったスペックが追求されており、機械としてシンプルなる要求で構成されるようになってきている。例えば、静電潜像を現像する方法としては、トナーとキャリアを混合して用いる二成分系現像方法と、磁性トナーのみを用いる一成分系現像方法とがある。

【0014】 特開昭58-116559号公報、特開昭60-120368号公報、特開昭63-271371号公報等には示される非磁性一成分系現像方法は、上記の問題点を解決する現像方法として注目される。

【0015】 かかる非磁性一成分系現像方法においては、現像剤担持体上にブレード等により、現像剤をコートする。現像剤はブレードあるいは現像剤担持体表面との摩擦により帯電する。コート層が厚くなると充分に帯電できない現像剤が存在し、これがカブリや飛散の原因となるため、現像剤は薄層コートされなければならない。ゆえに、ブレードは充分な圧力で現像剤担持体上に圧接されなければならない。このとき現像剤が受ける力は二成分系現像法や磁性トナーを用いた二成分系現像法において現像剤が受ける力より大きい。このため、現像剤の劣化が起きやすく、カブリや飛散低下といった画像劣化が発生しやすい。

【0016】 非磁性一成分系現像法に用いられる現像剤としては、機械的強度及び熱的強度の大きいことが要求される。しかし、単純にこれら強度を上げるとは、定着に要する熱エネルギーの増大につながるため、低消費電力という要求に反してしまふ。この様に非磁性一成分系現像法において、現像性、定着性のいずれにも高性能が求められている。

【0017】 従来トナーの顕微鏡画像を記録材に定着する方法としては、所定の温度に維持された加熱ローラーと弾性を有して該加熱ローラーに圧接する加圧ローラーとによって、未定着のトナー顕微鏡画像を保持した記録材を挟持搬送しつつ定着する熱ロール定着方式が多用されている。また、米国特許第3,578,797号明細書記載のベルト定着方式が知られている。

【0018】 しかしながら、かかる熱ロール定着では、加熱ローラーが所定温度に達するまでの画像形成動作禁止の時間（いわゆるクエータイム）がある。

②記録材の通過或いは他の外的要因が加熱ローラーの温度が変動することによる定着不良、及び加熱ローラーへのトナーの転移いわゆるオフセット現象を防止するため、加熱ローラーを最適な温度に維持する必要がある。このためには加熱ローラー或いは加熱体の熱容量を大きくしなければならず、これには大きな電力を要すると共に画像形成装置内の換気装置の負担となる。

③ローラーが定温度であるため、記録材が加熱ローラーを通過排出される際は、記録材及び記録材上のトナーが記録後に冷却されるため、トナーの粘着性が強い状態となり、ローラーの曲率とも相まってオフセット或いは記録材を巻き込むことによる紙づまりを生ずることとなる。

④高温の加熱ローラーが直接手に触れる構成となり、安全性に問題があったり、保護部材が必要であったりする。

【0019】 米国特許第3,578,797号明細書記載のベルト定着方式においても、前述の熱ロール定着の問題点①、②は根本的に解決されていない。

【0020】 特開昭63-313182号公報においては、パルス状に通電加熱させた低熱容量の発熱体によって移動する耐熱性シートを介してトナー顕微鏡画像を加熱

(5)

7  
し、記録材へ定着させる定着装置によって、ウェイト時間短く低消費電力の画像形成装置が提案されている。また、特開平1-187582号公報においては、トナーの顕像を耐熱性シートを介して記録材へ加熱定着する定着装置において、耐熱性シートが耐熱層と導電層を有することで、オフセット現象を有効に防止する定着装置が提案されている。

10  
【0021】しかしながら、優れたトナー顕像の記録材への定着性、オフセットの防止を達成しつつ、ウェイト時間が短く低消費電力である定着装置を実現するためには、上述の如き定着装置に加えて、トナーの特性にも関係し、好適なトナーが要望されている。

10022  
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の方法及び加熱定着した静電荷像使用現像剤、画像形成方法に関する課題を解決することにある。

10023  
【発明の目的は、長期の耐久において、外縁部の劣化が少なく、性能の変化が少ない耐久性に優れたトナーを含有する静電荷像使用現像剤を提供することにある。

10024  
【発明の目的は、定着性と耐プロキシング性に優れたトナーを含有する静電荷像使用現像剤を提供することにある。

10025  
【発明の目的は、帯電安定性ならびに保存安定性に優れたトナーを含有する静電荷像使用現像剤を提供することにある。

10026  
【発明の目的は、画像濃度が高く、細粉再現性に優れた、ハイライト再現性に優れたトナーを含有する静電荷像使用現像剤を提供することにある。

10027  
【発明の目的は、高濃化に好ましく対応し得る静電荷像使用現像剤を提供することにある。

10028  
【発明の目的は、フルカラー画像形成方法またはマルチカラー画像形成方法に好ましく使用される静電荷像使用現像剤を提供することにある。

10029  
【発明の目的は、キャリアのスペクトルが生じにくい静電荷像使用現像剤を提供することにある。

10030  
【発明の目的は、非磁性一成分系現像法において、長時間使用しても画像濃度が低く、カブリの如き画像劣化を生じなく、定着性に優れた画像形成方法を提供することにある。

10031  
【発明の目的は、ウェイト時間が実質的にないか、或いは極めて短時間であり、低消費電力でオフセット現象が発生せず、記録材へのトナー画像の定着も良好な加熱定着方法を提供することにある。

10032  
【発明の目的は、高温の回転ローラーを用いないことで、耐熱性特異軸受けを必要としない加熱定着方法を提供することにある。

8

10033  
【発明の目的は、高温体に直接手を触れることのない定着装置構成を有することで、安全性に優れた或いは保護部材を必要としない加熱定着方法を提供することにある。

10034  
【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、懸濁重合法によって生成されたトナーを含有する静電荷像使用現像剤において、トナーは、低軟化点物質を5乃至30重量%含有し、トナー粒子表面には凹部を複数個有していることを特徴とする静電荷像使用現像剤に関する。

10035  
【発明は、懸濁重合法によって生成されたトナーであって、高軟化点樹脂(A)及び低軟化点物質(B)二種の成分を少なくとも含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在せず、さらに、トナー表面に存在する分散安定剤の量が該トナーに対して0.2重量%以下である限定親性トナーを含有することを特徴とする静電荷像使用現像剤に関する。

10036  
【発明は、トナー粒子と磁性粒子で形成されている磁気ブランチを現像剤担持体上に有し、該現像剤担持体と潜像保持体との間に交流成分と直流成分で形成されているバイアス電界を印加し、かつ該潜像保持体と該現像剤担持体とで面成される現像領域に、磁性粒子の体積比が、10~40%となるように磁気ブランチを形成し潜像を現像する画像形成方法において、該トナーが、懸濁重合法によって生成されたものであり、少なくとも、高軟化点樹脂(A)及び低軟化点物質(B)二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、トナー粒子表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しない構造を有するトナーと、磁性粒子を含有する静電荷像使用現像剤で形成された磁気ブランチで潜像を現像することを特徴とする画像形成方法に関する。

10037  
【発明は、潜像保持体とこれに対する現像剤担持体との現像領域で潜像をトナーで現像する画像形成方法において、該現像剤担持体にトナーを供給するための供給ローラーと該供給ローラーの下流側に設けられた現像剤塗布ブレードとが該現像剤担持体上に圧接してあり、かつ、該トナーとして、懸濁重合法によって生成されたトナーであって、少なくとも、高軟化点樹脂(A)及び低軟化点物質(B)二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しない非磁性一成分分トナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

9

10038  
【発明は、加熱体と、フィルムを介して記録材を該加熱体に密着させる加圧部材とにより、トナーの顕像を記録材に加熱定着する方法において、該トナーは、懸濁重合法によって生成されたトナーであって、少なくとも高軟化点樹脂(A)及び低軟化点物質(B)二種の成分を含有し、Aを主体とする相AとBとを主体とする相Bとに分離した構造を有し、かつ、該トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、Bを主体とする相が存在しないトナーを用いることを特徴とする加熱定着方法に関する。

10039  
【発明者等は、懸濁重合法により生成されたトナーにおいて、トナー粒子の表面に凹部を設け、さらに低軟化点のフックスを内包化したカプセル構造を有することにより、定着性の向上、耐プロキシング性及び多数耐久性の向上を図り、また、トナー粒子表面に付着している分散安定剤の残量をコントロールすることにより、帯電安定性と保存安定性に優れたトナーとなり得ることを見出したものである。

10040  
【発明者等は、球形トナーに各種添加剤を併用した場合の耐久劣化及びクリーニング不良が、主にトナーの形状に起因することを見出した。

10041  
【即ち、トナー粒子の形状が球形であると、例えば、トナーとキャリア間、トナーとトナーに比べ摺りこみと異なるところで不定形トナーに比べ摺りこみと異なり、その結果、トナー粒子表面に付着し、自由に動き得る添加剤がトナー粒子表面に埋め込まれ固定されてしまいやすく、その機能が阻害されやすく、耐久性並びにクリーニング性が低下しやすい。

10042  
【以上のような知見に基づき、さらに後述を加えて本発明を得るに至った。即ち、トナー粒子の表面に凹部を複数形成することにより、各種外添剤の耐久劣化を防止し、カウンターステッドクリーニングにより、効率よくクリーニング可能であることを見だし、た、さらに、本発明のトナーは、高画質な画像が得られる。

10043  
【本発明では外添剤として、流動性付与剤、清剤、研磨剤のうちの少なくとも一つを使用することが好ましい。

10044  
【流動性付与剤を用いれば、トナーに働くファンデルワールス力が弱まり、トナーはクーロン力に対して忠実な移動を示すようになる。その結果現像スリープの如き、現像剤担持体から感光体の潜像へのトナーの移動が容易になり、高画質濃度を有することができ、また、潜像を忠実に現像し得るので、カブリのない現像画像を得ることができる。さらに、流動性付与剤を用いることによって、トナー輸給が行い易くなる。二成分系現像剤の場合には、磁性粒子との混合性が良くなるので、トナーの帯電も良好となる。

10045  
【一般に、これらの流動性付与剤は、粒径が小さいほど、流動性付与能力が高い。流動性付与剤は、

(6)

従来の球形トナーに用いた場合にはその粒径が小さいがゆえにトナー内部へ埋め込まれやすく、流動性付与効果を失いやすい。

10046  
【これに対して、本発明者等は、懸濁重合法によって生成されたトナーであって、凹部を有するトナーと流動性付与剤を組み合わせたことによって、流動性付与効果が劣化しにくいトナーとなることを見出した。

10047  
【さらに、高画質なトナー画像を得るために、トナーを小粒径化すると、トナークリーニングが困難となり、画像上にクリーニング不良として現われやすい。本発明では、トナーに凹部を付与することにより潜像の劣化が起こりにくく、さらに感光体表面との付着が基調にわたって軽減されるため、トナーを小粒径化した場合においても、クリーニングが容易である。

10048  
【本発明におけるトナー粒子は先に述べたように表面に部分的に凹部を複数個有することが好ましい。さらに、トナー粒子の投影面に対し、半径rの最大内接円と半径Rの最小外接円とは、

1.  $0.0 < R/r \leq 1.20$   
2.  $0.2 < R/r \leq 1.15$   
を満足することが好ましい。さらに好ましくは、 $1.02 < R/r \leq 1.15$ がよい。

10049  
【R/rが大きくなるとその形状は球形から離れる方向であり、1.20を越えると球形から離れすぎ、むしろ好ましくなく、これらトナーの重量平均粒径は、3~12μmが好ましい。

10050  
【さらに、本発明においては、投影面の周辺長Lと内接面の円周長2πrとは、

1.  $0.1 < L/2\pi r < 2.00$   
2.  $0.2 < L/2\pi r < 1.50$   
がよい。

10051  
【L/2πrが1.01より小さいと凹部がほとんどないことになり、一方、2.00より大きいと、細かい微小凹部が数多く存在するか、または窪地の大きい凹部が存在することになり、好ましくない。このうち前者は、凹部が微小すぎ、作用効果が発現されにくくなる。また後者は、実質的な形状が不定形に近づき、高画質が得にくくなり、また、現像器での微粉化も起こりやすくなる。

10052  
【本発明におけるトナー粒子の投影面とは、電子顕微鏡を用い、少なくとも2000倍以上(好ましくは5000倍)でトナー粒子の輪郭に焦点を合わせて得た画像を意味する。さらに半径5000nmを用いて、図3に示すように内接円の半径r、外接円の半径Rを求め、また図4に示すように周辺長Lを求める。

10053  
【このようなトナー粒子画像を少なくとも50個、好ましくは100個以上について、R、r、Lを測定し、その平均値が上述の関係を満足することが好ましい。

(7)

11

【0054】本発明のトナーは、その表面に凹部を有する。表面形状の一例を図1に示す。このような凹部により、トナー粒子同士の接触点が多くなるかわりに、凹凸における圧力分布が低減し、添加剤のトナー粒子への増量が均等され、前ブロッキング性も向上する。

【0055】一般に、トナーに流動性付与剤を添加することによって、流動性付与剤がスベータとなり、前ブロッキング性が向上することもある。しかしながら、前述した様に、流動性付与剤のような性質添加剤は、通常の懸濁重合法により生成した球形トナーに用いた場合、増粘などの応力によって添加剤がトナー表面に固着しやすくなり、添加剤の機能が阻害される現象が起りやすい。

【0056】これに対して、本発明では、トナー表面の凹部が添加剤の劣化を防止するので、良好な前ブロッキング性も同時に維持される。

【0057】また、本発明のトナーは、図2に示すように表層部1（A相）と中心部2（B相）を有することが好ましく、明確な界面によって2相に分かれていることが好ましい。このようなサブセル的な構造を有し、表層部1と中心部2で機能分離させることによって、好適なトナー設計が可能となる。具体的には、表層部には高軟化点樹脂を用いて、ブロッッキング性や現像器中の液体に対して強い耐性を有するトナーとし、中心部には低軟化点物質を用いて、定着性も同時に優れたトナーとすることができ、また、中心部には低融点の脂溶性物質を含有させておけば、定着時の加圧によってそれをしみ出させることができ、オフセット性を著しく改善することができ、また、帯電阻性は主に表層部に付与すればよい。

【0058】特公平1-53786号公報などで提案されている擬似サブセルよりも、本発明ではしっかりとした2層構造を有しているため、通常の状態で、内部の物質が表層へしみ出しにくい。よって、内部の低軟化点物質がキャリアや現像スリートを汚染するという現象も著しく改善される。特に、低軟化点物質を多く含む場合において、効果的に機能化。

【0059】具体的には、少なくとも成分Aと成分Bの2種の樹脂組成成分をA：B＝5.0：5.0～9.5：5.0の範囲で含有し、成分Aを主体とする相と成分Bを主体とする相とに分隔した構造を有する。成分Aを主体とする相が表層部となり、成分Bを主体とする相が中心部に存在する。前記のとおり、成分Aと主体とする相が低軟化点で、成分Bを主体とする相が低軟化点である場合に好ましい組み合わせとなる。懸濁重合が進行するにつれてAを主体とする相とBを主体とする相に相分離する組み合わせが好ましい。

【0060】成分Aの好ましい分子重としては、グルバ－ミューションクロマトグラフィ（GPC）による重量平均分子量（Mw）で5,000～200,000であり、成分Aの溶解特性としてフロースターによる流出

12

開始点で6.5～10.0℃が好ましい。

【0061】トナーの表層部を構成する成分Aは、たとえば下記のごとき重合性単量体から生成される。例えば、スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸 $n$ -オクチル、アクリル酸 $n$ -ドデシル、アクリル酸 $n$ -ヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 $n$ -プロピル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸 $n$ -オクチル、メタクリル酸 $n$ -ドデシル、メタクリル酸 $n$ -ヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；及びアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き単量体、が挙げられる。

【0062】これらの重合性単量体は単独、又は混合して使用し得る。上述の重合性単量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を主体として用いるか、又は、スチレンまたはスチレン誘導体とほかの単量体と混合して使用することが、トナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0063】本発明に用いる低軟化点物質（成分B）はGPCによる重量平均分子量（Mw）で300～10,000が好ましく、融点は30～130℃（より好ましくは、60～100℃）が好ましい。融点が30℃より低いと定着する時に低温オフセットなどを助長しやすい。また、130℃よりも高いとトナー製造時に成分Bが固化しやすくなり、流動性が悪化しやすい。

【0064】低軟化点物質としてワックスを用いると、本発明の効果がより一層発揮される。本発明に用いられるワックス類としては、パラフィン、ポリオレフィン系ワックス、及びこれらの変性物（例えば、酸化物やグラフト処理物）、高級脂肪酸及びその金属塩、アミドワックスなどが挙げられる。

【0065】低軟化点物質は、トナーを基質にして5～30重量％含有されていることが好ましい。

【0066】成分Aと成分Bの成分比としては、A：B＝5.0：5.0～9.5：5.0であることが好ましく、さらに好ましくはA：B＝7.0：3.0～9.0：1.0である。5.0：5.0よりも成分Bが多いとサブセル構造が保てにくくなり、9.5：5.0よりも成分Bが少ないと成分Bの作用効果が発現されにくくなる。

【0067】低軟化点物質を主体とする相Bの主要部がトナー粒子の中心部に存在し、トナー粒子の断面において、相Bの面積が10～45％であることが、耐久性、

(8)

13

定着性及び耐オフセット性の点で好ましい。

【0068】本発明のトナーにおいては、トナー粒子表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍に、成分Bを主体とする相が存在しないことが好ましい。すなわち、概念的には表面層がトナー粒径の0.15倍以上の深みがあるということである。例えば、クラックがあり、0.15倍の深さがない表層部分があっても、クラック中に成分Bを主体とする相が存在しなければ、本発明の範囲に含まれる。トナー表面からトナー粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍に成分Bを主体とする相が存在すると、サブセル構造が不安定なものとなり、例えばブロッキング性が悪化してしまう傾向にある。

【0069】本発明の特徴の一つである表面の凹部は、表面層を主に構成する成分Aを生成するモノマーに溶解可能な特定な重合性樹脂を、モノマー中に所定量溶解させた後、造粒工程及び懸濁重合工程を経ることに好ましく達成することができる。

【0070】重合性樹脂としては、例えば、カチオン性重合体としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなど含窒素重合性単量体の重合体、もしくは不飽和カルボン酸エステル等と含窒素重合性単量体との共重合体；アニオン性重合体としてはアクリロニトリルの如きニトリル系単量体、塩化ビニルの如きハロゲン系単量体、アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸、不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸無水物、ニトロ系単量体の重合体もしくはスチレンまたはスチレン系単量体との共重合体が挙げられる。ここに挙げたものに限定されるものではない。

【0071】これらの重合性樹脂の中でも、特にGPCにおける重量平均分子量と数平均分子量との比（Mw/Mn）が1.0以下のものが良く、より好ましくは5以下のものが良い。この様な重合性樹脂をモノマー中に加え造粒し、懸濁重合すると、成分Aを主体とする相（A相）と成分Bを主体とする相（B相）との相分離が促進される。すなわち、A相とB相との界面がはきりしたものととなり、A相に含まれる成分Bの濃度が著しく低下する。その結果、トナー粒子自身のサブセル構造がより顕著となり、前ブロッキング性の向上と定着性の向上との両立が可能となる。

【0072】さらに、上記のごとき傾向は重合性樹脂の融点が高いものほど顕著であり、融点が20以上、好ましくは30以上の時、相分離が促進される。しかも、融点が高い重合性樹脂は、A相中でもトナー表面近傍に偏在しやすく、その結果トナーの表面の形状に大きく影響を及ぼし、表面が輪状した形の凹部を有するトナーが生成可能となる。詳細は不明であるが、融点の高い重合性樹脂は、造粒工程及び懸濁重合工程初期においてトナー粒子表面近傍に集まり、モノマーの重合反応が進むにつれ

14

で、重合性樹脂が集まった一種の集合体として表面近傍に存在するようになる。やがてモノマーのポリマー化による懸濁粒子の体積収縮が起るようになると、重合性樹脂の偏在の仕方で収縮の度合いが異なり、やがて表面が部分的に複数輪状した形状の異型化トナーが生成するものと推測される。融点が20未満のものについてはこういった効果が現れにくい。

【0073】逆に融点が高すぎる重合性樹脂は、トナーの表面状態が乱れて造粒性が低下してしまうため、重合性樹脂の融点は20～100、より好ましくは30～80であることが好ましい。また、融点が30～80であってもMw/Mnが1.0以上であると、モノマー中で均一分散がしづらく、目的の粒度分布を有するトナーは得られにくくなる傾向にある。モノマー中に均一溶解しないようなMwの極端に大きい重合性樹脂は、好ましくない。

【0074】また、重合性樹脂の代わりに極性基を有する極性モノマーを用いて重合を行っても凹凸化することはなく、むしろ極性モノマーを多く用いて重合すると造粒性が著しく低下してしまう傾向にある。

【0075】重量平均分子量が1万乃至20万を有する重合性樹脂を使用することが好ましい。

【0076】重合性樹脂の使用量としては、重合性単量体100重量部に対して0.1～1.0重量部が好ましい。重合性樹脂の使用量が少なすぎるとトナーの島形成の度合いが少なくなり、好ましくない。一方、重合性樹脂の使用量が多すぎると水系分散媒体中での重合性単量体組成物の造粒が困難になり、粒度分布がシャープなトナーが得にくくなる。

【0077】一般に、懸濁重合法においては、水の如き分散媒体中に、これと実質的に非相溶性の重合性単量体組成物を分散し、重合させてトナー粒子を形成する。粒度分布のシャープなトナー粒子を得るためには、この液状分散媒体中に溶解させた重合性単量体組成物の液滴（単量体組成物粒子）を、重合過程で一定の径に、いかに安定に集つかが極めて重要な課題となる。

【0078】この課題解決のためには、トナーの環境特性（例えば相溶性）に悪影響を与えることなく、単量体組成物の液滴と分散媒体との界面に好適な界面張力を与える分散安定剤を見出すことが極めて重要である。分散安定剤に関しては、本出願人は先に、トナー粒度分布をシャープにし、かつ現像特性へ悪影響の少ない分散安定剤を用いた方法として、難水溶性無機分散剤を用い、かつ分散媒体のpHを制御することにより好適な粒度を有するトナーを与える重合トナーの製造方法を提案している（特開63-198075号公報）。

【0079】本発明において用いられる分散媒体には、適当な分散安定剤を用いることができる。例えば、難水溶性無機化合物の分散安定剤として、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カル









(13)

23

熱体は従来の熱ロールに比べてその熱容量が小さく、線状の加熱部を有するもので、加熱部の最高温度は100〜300℃であることが好ましい。さらに、加熱体と加熱部材の間に位置するフィルムは、厚さ1〜100 $\mu$ mの耐熱性のシートであることが好ましく、これら耐熱シートとしては、耐熱性の高い、ポリエチレン、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PFA（ポリテトラフルオロエチレン）、PFA（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ポリアミド等のポリマーシートの他、アルミニウム等の金属シート及び金属シートとポリマーシートから構成されたラミネートシートを用いる。

[0127] 本発明に係るフィルムの構成としては、これら耐熱性シートが層型層及びまたは低抵抗層を有していることである。また、フィルムの低抵抗に接続する面の表面特性としては、30 dyne/cm以下の表面電圧面電圧を有しかつ10<sup>10</sup>Ω/cm<sup>2</sup>以下の表面電圧抵抗を有することが好ましい。

[0128] 本発明に適用されるフィルムとしては、ポリイミド、ポリエーテルイミド、PES、PFA等の耐熱材を加熱体圧接面として、少なくとも一面低抵抗層にPTFE、PAF等の導電材を添加分散させ、表面電圧抵抗として10<sup>10</sup>Ω/cm<sup>2</sup>以下の値を有する低抵抗層型層を有してなる多層コートフィルムがより好ましく使用される。本発明で好ましく使用される表面電圧抵抗を制御する導電材料としてはカーボンブラック、グラファイト、無機炭化物等がある。

[0129] 本発明の加熱定着方法に用いるフィルムの記録材に圧接する面の導電表面電圧が30 dyne/cmを上回る場合、トナーがフィルム面に付着する、いわゆるオフセット現象が顕著となる。また、表面電圧抵抗が10<sup>10</sup>Ω/cmを上回る場合、フィルム面に静電的にトナーが付着してしまう静電オフセット現象が顕著となる。尚、本発明における表面電圧抵抗の測定方法は、JIS規格K6911に準ずる。

[0130] 本発明における記録材に圧接する面の導電表面は、表面電圧の異なる種々の有機液体（炭化水素系その他）がフィルム表面で示す接触角 $\theta$ を測定し、Zismanプロットを行うことにより求めた。

[0131] 以下、添付図面に基いて、本発明の好ましい加熱定着装置を説明する。これは本発明をなんら限定するものではない。図9に、本実施例の定着装置の構造図を示す。

[0132] 36は装置に固定支持された低熱容量線状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、巾10mm、長さ240mmのアルミナ基板37に低抵抗材料38を、長さ1.0mmに加工したもので長手方向両端により通電される。通電はDC100Vの周期20 msecのバルブ状波形で低抵抗層39によりコントロールされた

24

所望の温度、エネルギー放出量に達したバルブをそのバルブ巾を変化させて与える。駆動バルブ巾は0.5 msec〜5 msecとなる。この際エネルギー、温度制御部36に当接して、図中央矢印方向に定着フィルム30は移動する。この定着フィルムとしては例えば厚み20 $\mu$ mの耐熱フィルム、例えば加熱体当接面側にポリイミド、イミド、画像当接側にPTFE、に導電材としてカーボンブラックを添加した層型層を10 $\mu$ mコートしたエンドレスフィルムである。このフィルムの記録材に圧接する面の導電表面電圧は20 dyne/cmであり、表面電圧抵抗は1×10<sup>6</sup>Ω/cm<sup>2</sup>であった。一般的には線厚は100 $\mu$ mより好ましくは40 $\mu$ m未満である。

[0133] フィルム駆動は、駆動ローラー31と駆動ローラー32による駆動とテンションにより、矢印方向にシフトなく移動する。33はシリコーンゴム等の弾性性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで、総圧4〜20 kgでフィルムを介して加熱体を加圧し、フィルムと圧接回転する。駆動材34上の未定着トナー35は入口ガイド36により定着部に導かれ、上述の加熱により定着像を得るものである。

[0134] 以上はエンドレスベルトで説明したが、図10の如く、シート送り出し軸47及び巻取り軸48を使用し、定着フィルム40は有端のフィルムであっても良い。また、画像形成装置としては複写機、プリンター、ファクシミリ等のトナーを用いて画像を形成する装置用の定着装置に適用するものである。

[0135] 低熱容量線状加熱体36において、後温層子39で検出された温度がT<sub>1</sub>の場合、低抵抗材料38に對向するフィルム30の表面温度T<sub>2</sub>はT<sub>1</sub>よりも約10〜30℃低い。また、フィルム30がトナー一定層より剥離する部分におけるフィルム表面温度T<sub>3</sub>は前記温度T<sub>2</sub>とほぼ等しい温度である。

[0136] 次に、本発明における粒度分布測定について述べる。

[0137] 測定装置としてはコーンローター-カウンターA-11型（コーンローター社製）を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェース（日科機製）及びCX-1パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を接続し電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

[0138] 測定法としては前記電解液を溶解100〜150 ml中に分散液として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼン系界面活性剤を0.1〜5 ml加え、さらに測定試料を0.5〜50 mg加える。試料を溶解した電解液は、超音波分散器で約1〜3分間分散処理を行い、前記コーンローター-カウンターA-11型により、7パッチャーとして100 $\mu$ m7パッチャーを用いて2〜40 $\mu$ mの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

(14)

25

[0139] これら求めた体積平均分布、個数平均分布により、重量平均粒径（D4）を得る。

[0140] 次に、本発明におけるワックスの加低軟化点物質の融点の測定は、DSC-7（パーキンエルマ製）を用いて昇温速度10℃/minで行い、1回目の昇温時のDSCカーブにおいて、最大の吸熱を示すピークの頂点の温度を、ワックスの融点とする。

[0141] 本発明におけるトナーの溶融挙動の測定は、高圧式フローデスター（島津フローデスターCFT-500型）を用いる。加圧成形機を用いて成形した重量1.0 gの試料を昇温速度5.0℃/minでプランジャーにより20 kgfの荷重をかけた直径1mm、長さ1mmのノズルより押し出すようにし、これによりフローデスターのプランジャー降下量を測定した。この時、フローデスターのプランジャー降下量-温度曲線の試料流出開始点における温度を流動開始温度とする。

[0142] 本発明における分子最測定方法を以下に示す。

[0143] (1) サンプリング

1) 標準試料

標準試料として、次に示した市販の標準ポリスチレンを用いる。

[0144]

[外1]

分子最      メーカー

8. 42 × 10<sup>4</sup>      T<sup>+</sup>

2. 7 × 10<sup>4</sup>      W<sup>+</sup>

1. 2 × 10<sup>4</sup>      W

7. 75 × 10<sup>4</sup>      T

4. 7 × 10<sup>4</sup>      W

2. 0 × 10<sup>4</sup>      W

3. 5 × 10<sup>4</sup>      W

1. 5 × 10<sup>4</sup>      W

1. 02 × 10<sup>4</sup>      T

3. 6 × 10<sup>4</sup>      W

2. 35 × 10<sup>4</sup>      W

5. 0 × 10<sup>4</sup>      T

\* 1 東洋ソーダ工業（株）

\* 2 ウォーターズ（Waters）社

[0145] これら12の標準ポリスチレンを次のように3グループに分ける。

(14)

26

① 8. 42 × 10<sup>6</sup>, 7. 75 × 10<sup>5</sup>, 3. 5 × 10<sup>4</sup>, 3. 6 × 10<sup>3</sup>

② 2. 7 × 10<sup>6</sup>, 4. 7 × 10<sup>5</sup>, 1. 5 × 10<sup>4</sup>, 2. 35 × 10<sup>3</sup>

③ 1. 2 × 10<sup>6</sup>, 2. 0 × 10<sup>5</sup>, 1. 02 × 10<sup>4</sup>, 5. 0 × 10<sup>2</sup>

[0146] 30 ml サンプリングビンにグループ内の4試料を約3 mg（ミクロスケールに一杯）ずつ取り、15 mlのTHFを加え、室温に4 hr s 放置する（この間30分毎に1分間攪拌し続ける）。次いで、メンブランフィルター（再生セルローズ、0. 45 $\mu$ m：東洋濾紙製）を用いて濾過し、標準試料とする。

[0147] i) 未知試料

試料60 mgをサンプリングビンに秤量し、さらにTHF 15 mlを加える。抽出条件は初期3時間は30分毎に攪拌しながら、室温に24時間放置する。さらに、15分間超音波をかけ、抽出を充分行う。不溶分を遠心分離（5000 rpm/20 min）により沈降させた後、その上澄液について、メンブランフィルター（再生セルローズ、0. 45 $\mu$ m：東洋濾紙製）を用いて濾過し、サンプルとする。

[0148] (2) GPC

装置としてウォータース社、150C ALC/GPCを用い、以下の条件下で測定した。

[0149] i) 溶媒 THF（キシジダ化学製 特級）

ii) カラム ショーデックスA-802、A-80

3、A-804、A-805の4連結（昭和電工製）

iii) 温度 28℃

iv) 流速 1. 0 ml/min

v) 注入量 0. 5 ml

vi) 検出器 RI

(3) GPCデータ処理法

i) 検出線

① 標準試料のクロマトグラムをとりピーク時の保持時間を観、ピークが分かっている時はメインピークの時間とする。

[0150] ② 標準試料の分子最とピークの保持時間より検出線を得る。

[0151] ii) 未知試料

① 未知試料のクロマトグラムをとりその保持時間から検出線を用いて分子最を算出する。

[0152] 次に、磁性粒子粒度分布測定法について述べる。

1. 試料約100 gを0. 1 gの桁まで計り、とる。  
2. 試料は、100メッシュから400メッシュの標準篩（以下篩という）を用い、上から100、145、200、250、350、400の大きさの順に篩を重ねた底には受け皿を置き、試料は一番上の篩に入れてふるする。

③ 3. これを振動機によって水平回転数毎分285 ± 6

27

回、衝動回数毎分 $15.0 \pm 1.0$ 回で15分間ふるう。  
4. ふるった後、各篩及び受け皿内の粉量を0.1gの桁まで計り取る。

5. 重量百分率で小数第2位まで算出し、JIS-Z8401によって小数第1位まで丸める。  
[0153] ただし、篩の枠の寸法は篩面から上の内径が200mm、上面から篩面までの深さが45mmであること。

[0154] 各部分の粉量の重量の総和は、始め取った試料の質量の99%以下であってならぬこと。また、平均粒径は上述の粒度分布測定値より、下式に従って求める。

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) =  $1/100 \times \{ (100 \times \text{メッシュ} \text{篩の残量}) \times 140 + (145 \times \text{メッシュ} \text{篩の残量}) \times 122 + (200 \times \text{メッシュ} \text{篩の残量}) \times 90 + (250 \times \text{メッシュ} \text{篩の残量}) \times 68 + (350 \times \text{メッシュ} \text{篩の残量}) \times 52 + (400 \times \text{メッシュ} \text{篩の残量}) \times 38 + (\text{全篩通過量}) \times 17 \}$

[0155]  
【実施例】以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

[0156] 実施例1

イオン交換水709重量部に0.1M- $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液45.1重量部を投入し60℃に加熱した後、TKがモミキヤ- (特許権化工業製) を用いて12000rpmにて攪拌した。これに1.0M- $\text{CaCl}_2$ 水溶液67.7重量部を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む分散媒体を得た。

- ・スチレン 170重量部
- ・2エチルヘキシルアクリレート 30重量部
- ・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 60重量部
- ・C. I. ピグメントブルー-15:3 10重量部
- ・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 ( $M_w=5.1$ 万,  $M_w/N_w=3.0$ , 酸価70) 10重量部
- ・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

[0157] 上記材料のうち、C. I. ピグメントブルー-15:3とジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物とスチレンだけをエバロマイルダ- (住友製作所製) を用いて予備配合を行った。次に、上記材料の全てを60℃に加熱し、溶解、分散して単体混合物を調製した。さらに、60℃に保ちながら、重合性増粘剤ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート10重量部を加えて溶解し、重合性単体組成物を調製した。

[0158] TKホモミキサーのフラスコ中で調製した分散媒体に、上記単体組成物を投入した。60℃で攪拌混和したTKホモミキサーを用いて、1000rpmで20分間攪拌し、単体組成物を造粒した。その後、バドミル攪拌器で攪拌しつつ60℃で3時間乾燥さ

28

せた後、80℃で10時間重合させた。

[0159] 重量反応終了後、反応系を冷却し、5Nの塩酸27重量部を加えてバドミル攪拌器でさらに2時間攪拌し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解した後、濾過、水洗を数回繰り返して、最後に乾燥することにより、懸濁重合法により生成したトナーを得た。

[0160] 蛍光X線にてトナー表面に残存する $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の量を定量したところ、トナーに対して0.1重量%であった。

[0161] 得られたトナーの粒径をコールターカウンタ-で測定したところ、重量平均径8.2 $\mu\text{m}$ であり、さらにシャープな粒度分布を有していた。トナー粒子の表面は、図1に示す如き凹部を複数有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナー粒子のR/rは1.10であり、 $L/2\pi r$ は1.20であった。さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により、透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする致密部とワックスを主体とする中心部に分けられており、トナー粒子表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在せず、また、粒子の断面積の10~45%の範囲内であることを確認した。

[0162] 得られたトナー100重量部に対して、BET法による比表面積が200 $\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.7重量部を外添した。疎水性シリカが外添されているトナー7重量部と、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体で表面被覆したCu-Zn-Fe系フレイトキアリア93重量部とを混合し、二成分系現像剤とした。

[0163] この現像剤を用いて、定着ローラーにシリコンオイル塗布を行わないように改造したカラー複写機 (CLC-500キヤノン製) の改造機で、画出しを行った。結果を表1に示す。

[0164] 実施例2~11

実施例1と同様に、処方を表1に記載の如く変更し、各種トナーを製造しその評価を行った。結果を表1に示す。

[0165] 実施例12

重合反応温度を60℃一定とした以外は実施例1と同様にトナーを製造した。結果を表1に示す。

[0166] 比較例1

パラフィンワックスの量を変更した以外は実施例1と同様にトナーを製造した。トナー粒子の断面を観察したところワックスを主体とする相は粒子断面積の45%を超えていた。結果を表2に示す。

[0167] 比較例2~6, 8及び9

表2の処方に従い各種トナーを製造し、その評価を行った。結果を表2に示す。

[0168] 比較例7

パラフィンワックス量を変更した以外は、実施例1と同

(16)

29

様にトナーを製造した。トナー粒子の断面を観察したところ、ワックスを主体とする相はトナー粒子断面積の10%に満たなかった。結果を表2に示す。

[0169] 比較例10

HCl水溶液を使用した後処理を行わないことを除いて、実施例1と同様にトナー粒子を得た。蛍光X線による $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の定量結果は、トナーに対して2.5重量%であった。

[0170] 上記トナーを用いて画出したところ、高温湿下においては現像剤の流動性が極端に悪く、画出しを途中で中断した。また、低温湿下においても現像剤の流動性が低く、得られたトナー画像はカブリの多いがさ

30

ついたものであった。

[0171] 比較例11

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ のかわりにアミノ変性コロイダルシリカ (200 $\text{m}^2/\text{g}$ ) 10重量部を分散安定剤として用い、これを水1200重量部に添加し、水系分散媒体を得た。得られた水系分散媒体を使用することを除いて、実施例1と同様に懸濁重合を行い、NaOH水溶液にて、コロイダルシリカを除去した後、濾過、水洗を数回繰り返して乾燥してトナーを得た。結果を表2に示す。

[0172]

[表1]

(17)

32

実施例	極性樹脂				低軟化点樹脂	凹部有無	R/r	L/2πr	粒度分布	耐アロキソ性	安定性	耐久性
	Mw	Mw/Mn	酸価	量								
1	5.1万	3.0	70 <sup>mg/1g</sup>	5部	30部	○	1.10	1.20	○	◎	○	◎
2	10.2	4.5	50	5	20	○	1.05	1.18	○	◎	○	◎
3	10.2	7.0	60	5	20	○	1.08	1.19	○	○	○	○
4	10.2	4.5	25	5	20	△	1.03	1.03	○	○	○	△
5	10.2	4.5	90	5	20	○	1.18	1.80	△	◎	○	○
6	2.0	2.0	50	5	20	△	1.06	1.10	△	◎	○	△
7	15.1	4.5	50	5	20	○	1.08	1.20	△	◎	○	○
8	5.1	3.0	70	5	8	○	1.09	1.15	○	◎	△	◎
9	5.1	3.0	70	5	40	○	1.10	1.20	○	○	○	○
10	5.1	3.0	70	0.5	30	△	1.05	1.11	○	○	○	△
11	5.1	3.0	70	10	30	○	1.11	1.21	△	◎	○	○
12	5.1	3.0	70	5	30	△	1.04	1.09	○	○	○	△

評価：凹部有無（視野中1個あたりの凹部の個数（平均））○：5個以上 △：2～4個 ×：0～1個  
粒度分布 ○：非常にシアーな分布 △：実用上支障なし ×：分級操作を要する  
耐アロキソ性 ◎：50℃7日以上OK ○：50℃5日以上OK △：50℃3日以上OK ×：50℃3日未満

表 1

(18)

33

比較例	極性樹脂				低軟化点樹脂	凹部有無	R/r	L/2πr	粒度分布	耐アロキソ性	安定性	耐久性
	Mw	Mw/Mn	酸価	量								
1	5.1万	3.0	70 <sup>mg/1g</sup>	5部	60部	○	1.10	1.20	△	×	○	△
2	10.2	10.5	50	5	20	○	1.08	1.18	△	○	○	△
3	10.2	4.5	10	5	20	×	1.00	1.00	○	◎	○	×
4	10.2	4.5	120	5	20	×	1.25	2.03	×	-	-	-
5	0.8	1.5	50	5	20	×	1.00	1.00	○	◎	○	×
6	30.0	4.3	50	5	20	×	1.21	2.01	×	-	-	-
7	5.1	3.0	70	5	3	○	1.09	1.19	○	◎	△	◎
8	5.1	3.0	70	0.01	30	×	1.00	1.00	△	△	○	×
9	5.1	3.0	70	20	30	×	1.22	2.02	×	-	-	-
10	5.1	3.0	70	5	30	○	1.10	1.20	○	○	○	×
11	5.1	3.0	70	5	30	△	1.01	1.01	○	○	○	△

評価：安定性 ◎：非常に良好 ○：良好 △：実用上支障なし ×：実用上支障あり  
耐久性 ◎：非常に良好 ○：良好 △：実用上支障なし ×：実用上支障あり

表 2

[0173]

[表2]

[0174] 実施例13  
イオン交換水709gに、1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液451gを投入し60℃に加熱した後、TK式ホモミキサー（特殊機械工業製）を用いて12000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7gを徐々に添加し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む分散液を得た。  
・スチレン 170重量部  
・2エチルヘキシルアクリレート 30重量部

[0175] 上記材料のうち、C. 1. ビグメントブル-15:3とジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 60重量部  
・C. 1. ビグメントブル-15:3 10重量部  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=5万, Mw/Mn=2.5, 酸価50) 5重量部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

(19)

35

物とスチレンだけをエポキシ樹脂（反応性樹脂）を用いて予備混合を行った。次に、上記材料全てを60℃に加熱し、溶解、分散して単量体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、開始剤ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート10gを加えて溶解し、単量体組成物を調製した。

[0176] 前記ホモキマーの21フラスコ中で調製した分散液に、上記単量体組成物を投入した。60℃で攪拌反応させたTKホモキマーを用いて、1000rpmで20分間攪拌し、単量体組成物を溶解した。その後、バドル攪拌機で攪拌しつつ60℃で3時間反応させた後、80℃で10時間重合させた。

[0177] 重合反応終了後、反応生成物を冷却し、5Nの塩酸27gを加えてバドル攪拌機でさらに2時間攪拌し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解した後、濾過、水洗を繰り返し、最後に乾燥することにより無水塩合法により生成されたトナーを得た。

[0178] ここで、蛍光X線にてトナー表面に残存するCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の量を測定したところ、トナーに対して0.1重量%であった。

[0179] 得られたトナーの粒度をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径8.2μmで、ナノ分散分布を有していた。また、粒子の表面は、不定形で鋭化したような起伏を有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/rは1.07であり、L/2πrは1.07であった。さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により、透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする親母部とワックスを主体とする中心部に分離しており、表面から粒子の粒度の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0180] 得られたトナー100重量部に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.7重量部を外添した。疎水性シリカが外添されているトナー7重量部と、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体で表面被覆したCu-Zn-F系エポキシ樹脂99.3重量部とを混合し、二成分系現像剤とした。

[0181] この現像剤を用いて、市販のカラー複写機（CLC-500キヤノン製）で、画出しを行った。

[0182] 現像条件は、20℃/10%下で現像コントラスト430V、23℃/65%下で現像コントラスト320V、30℃/80%下で現像コントラスト270Vであり、それぞれ1枚行った。

[0183] その結果、クリーニング不良は全く発生せず、画像度も1.4〜1.6と非常に安定しており、かつきつも無い非常に鮮明な画像が得られた。また、いずれの環境においても、耐久前後で帯電量は殆ど変化せ

36

ず帯電安定性に優れたトナーであった。

[0184] 比較例12

実施例13において、HCl処理をせずにトナー粒子を得た。蛍光X線によるCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の定量結果は、トナーに対して2.5重量%であった。

[0185] 上記トナーを用いて画出したところ、高湿度下においては別の流動性が極端に悪く、画出しを途中で中断した。また、低温低湿度においても帯電量が低く、得られた画像はカブりの多いがさついていた。

[0186] 比較例13

実施例13において、5NのHClを13.5g加えて、バドル攪拌機で24時間攪拌して、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解したことを除いて、同様にしてトナーを得た。蛍光X線によるCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の定量結果は、トナーに対して0.33重量%であった。

[0187] 上記トナーを用いて画出したところ、低温低湿度下においては特に問題は発生しなかったものの、高湿度下における耐久においては徐々に帯電が生じはじめ、得られた画像はカブりの多いがさついていた。

[0188] 比較例14

実施例13において、用いる極性樹脂を(Mw=3000, Mw/Nw=3.8, 酸価=0.2)のスチレン-ブチルメタクリレート共重合体で代えたことを除いて、同様にして重量平均径8.6μmのシアントナーを得た。残存Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>量はトナーに対して0.12重量%であった。

[0189] かかるトナーの表面には凹凸はなく、耳球状のトナーであった。このトナーを用いて耐久を行ったところ、過度低下が激しく、しかも得られた画像がさついていたものであった。

[0190] 比較例15

実施例13において、極性樹脂を用いなかったことを除いて、同様にして8.3μmのシアントナーを得た。

[0191] 同様にして現像剤を調製し画出したところ、耐久とともに画像過度低下し、3000μmをすぎたあたりからクリーニング不良が発生した。耐久スタート時のトナーをFE-SEMにて観察したところ、表面の凹凸はなく、耳球状のトナーであった。

[0192] 比較例16

実施例13において、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の代わりにポリビニルアルコールを分散剤として用いることを除いて、同様にして重合し加熱後水洗浄を何度か行い、ポリビニルアルコールを除き出した。

[0193] 得られたトナーは、重量平均径8.2μmであったものの、粒度分布はかなりブロードであり、しかも本発明の特徴であるワックスを内包化した二層構造にはなり得ていなかった。

[0194] これは、トナー粒子界面の安定性がCa<sub>3</sub>

(20)

37

(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>と比較して著る、造粒性が低下したためだと考へた。

[0195] 上記トナーは耐ブロッキング性に乏しく、保存安定性の悪いものであった。

[0196] 実施例14

実施例13において用いる極性樹脂を、Mwが10万であり、Mw/Nwが3.5であり、酸価が7.0であるスチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体で代えたことを除いて、実施例13と同様にして重量平均径8.0μmのシアントナーを得た。トナーのR/rは1.08であり、L/2πrは1.08であった。残存するCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の量は、トナーに対して0.06重量%であった。

[0197] 実施例13と同様にして現像剤を調製し、1万枚の耐久を行ったところ、画像過度の変動も少なく、常に安定した画像が得られ、クリーニング不良も全く観察されなかった。また、耐久後のトナーをFE-SEMにて観察したところ、耐久前とはほぼ同様の表面に凹凸を多数有するトナーであること、ならびに表面に付着しているシリカを確認した。

[0198] 実施例15

実施例13においてイオン交換水498gに0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の水溶液645gを投入し80℃に加熱した後、TKホモキマーを用いて1000rpmで攪拌した。これに1.0MのCaCl<sub>2</sub>水溶液96.7gを徐々に添加し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む分散液を得た。

[0199] 実施例13と同様の重合性単量体組成物を加え、80℃で造粒及び重合を行ったことを除いて、実施例13と同様に重合工程を終了させ、冷却後に5Nの塩酸38.5gを加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を除去し、トナーを得た。

[0200] 得られたトナーの粒度をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径5.5μmで、シアラン分散分布を有していた。トナーのR/rは1.06であり、L/2πrは1.09であった。また、蛍光X線にてトナー表面に残存するCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の量を測定したところ、トナーに対して0.08重量%であった。

[0201] 実施例17

実施例13においてシリカ量を1.0重量部、キヤリアを94重量部に変えたことを除いて同様にして現像剤を調製した。

[0202] 現像コントラストを実施例13よりも若干強めにして同様にして画出したところ、細線再現性、ハイライト再現性に優れた画像が得られた。特に高湿度下においても帯電が安定しており、長期放置後の画像し数においても、問題が生じなかった。

[0203] 実施例17

0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液と1MのCaCl<sub>2</sub>水溶液

38

を調製した。TKホモキマー（特殊機化工業製）の2リットルフラスコ中に0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を451gとイオン交換水709gを投入し、1200rpmで攪拌した。1MのCaCl<sub>2</sub>水溶液67.7gを、60℃に加熱した上記ホモキマー攪拌下に徐々に加え、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系分散液を得た。

・スチレン 180g

・2エチルヘキシルアクリレート 20g

・パラフィンワックス (m.p. 75℃) 60g

・C. I. ビジメタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=4.8万; Mw/Mn=3.1, 酸価70)

5g

・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 2g

[0204] 上記材料のうち、C. I. ビジメタクリル酸-15と3とジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物とスチレンだけをエポキシ樹脂（反応性樹脂）を用いて予備混合を行った。次に上記材料すべてを60℃に加熱し、溶解、分散して単量体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10g及びジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート1gを加えて溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

[0205] 前記ホモキマーの2リットルフラスコ中で調製した水系分散液に、上記単量体組成物を投入し、60℃で、攪拌雰囲気としたTKホモキマーを用いて、10,000rpmで20分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後、バドル攪拌機で攪拌しつつ60℃で3時間反応させた後、80℃で10時間重合させた。

[0206] 重合反応終了後、反応系を冷却し、塩酸を加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、濾過、水洗乾燥することによりトナーを得た。

[0207] 得られたトナーの粒度をコールターカウンターで測定したところ、重量平均径8.6μmでシアラン分散分布を有していた。また、トナー粒子の表面には、複数の凹凸の存在が電子顕微鏡により確認された。トナーのR/rは1.07であり、L/L<sub>0</sub>は1.05であった。

[0208] さらに、粒子の断面は染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする親母部とワックスを主体とする中心部に分離しており、表面から粒子の粒度の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0209] 得られたトナー100重量部に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.7重量部を外添した。

[0210] 疎水性シリカが外添されているこのトナー7重量部と、平均粒度が50μmであり、400メッシ

(21)

39

以下微粉量が1.2重量%であり、2.50メッシュ以上の粗粉量が3重量%であるアクリル樹脂コートされたフェライトキャリア9.3重量部とを混合し、現像剤とした。

【0211】このようにして得られた現像剤を用いて、キヤノン製LIC-500にて、20,000枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が1.4以上でカブリもなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。電子顕微鏡により、ランニングテスト後のキャリア粒子表面を観察したところ、キャリアスペントは問題ないレベルであった。

【0212】実施例18  
0.1Mの $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液と1Mの $\text{CaCl}_2$ 水溶液を調製した。TK式ホモミキサー（特殊機械工業製）の2リットルプラスチック中に0.1Mの $\text{Na}_3\text{PO}_4$ を4.51gとイオン交換水70.9gを投入し、12000rpmで攪拌した。1M $\text{CaCl}_2$ 水溶液67.7gを、60℃に加熱した上記ホモミキサー攪拌下に徐々に加え、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む微粉を得た。

・スチレン 175g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 25g  
・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 60g  
・C. I. ビグメントブルー-15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=5.8万; Mw/Mn=3.1, 酸価70)

・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
【0213】上記材料のうち、C. I. ビグメントブルー-15:3とジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物とスチレンだけをエバロマイルダ（住原製作所製）を用いて予備混合を行った。次に、上記材料のすべてを60℃に加熱し、溶解、分散して単体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルベンゾニトリル)10g及びジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート1gを加えて溶解し、単体混合物を調製した。

【0214】前記ホモミキサーの2リットルプラスチックで調製した水系分散媒体に、上記単体混合物を投入し、60℃で、窒素雰囲気としたTK式ホモミキサーを用いて、10,000rpmで20分間攪拌し、単体混合物を造粒した。その後、パドル攪拌器で攪拌しつつ60℃で3時間反応させた後、80℃で10時間重合させた。

【0215】重合反応終了後反応生成物を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥することによりトナーを得た。

【0216】得られたトナーの粒度をコールターカウンターで測定したところ、重量平均粒度8.5μmでランニング試験を行った。また、粒子の表面は、複数の凹部を有していることが電子顕微鏡により確認され

40

た。トナーの $R/r$ は1.07であり、 $L/L_0$ は1.05であった。

【0217】さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表層部とワックスを主体とする中心部に分かれており、表面から粒子の径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0218】得られたトナー100重量部に對して、BET法による比表面積が200 $\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.7重量部を外添した。このトナー7重量部と、アクリル樹脂コートされたフェライトキャリア9.3重量部とを混合し、現像剤とした。

【0219】この現像剤を用いて、フルカラー複写機（カラーレーザークォピー-1キヤノン製）を改造した改造機で画出しを行った。現像スリープ3に對向する感光体4表面には、静電潜像として暗部（レーザパワーマIN）-550V、明部（レーザパワーマAX、（潜像部））-100Vの潜像が形成され、かかるスリープと感光体表面との間隙を400μmに設定した。この間に、バイアス電線の直流成分を-420Vとし、交流成分の周波数1.8KHz、ピーク電圧を1.8KVpとして印加し、現像を行った。このとき、現像領域における磁性粒子の体積比率は、20%であった。【0220】上記の条件で20,000枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が1.4以上でカブリもなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られ、トナークリーニング不良も発生せず、複写機内のトナー飛散も目立たなかった。

【0221】実施例19  
単体混合物の処方以下のようにした以外は、実施例17と同様にして重量平均粒度8.8μmのトナーを得た。

・スチレン 180g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 20g  
・パラフィンワックス (m. p. 65℃) 80g  
・C. I. ビグメントブルー-15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=6.1万; Mw/Mn=6.6, 酸価70)

・スチレン 180g  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
【0222】得られたトナー粒子はトナー粒子表面に複数の凹部を有していることが確認された。トナーの $R/r$ は1.04であり、 $L/L_0$ は1.03であった。また、粒子の断面を観察したところ、表面から粒子の径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0223】このトナーに実施例17と同様に疎水性シリカを外添した後、このトナー5重量部と、平均粒度5.5μmであり、400メッシュ以下の微粉量が1.6重量

(22)

41

%であり、2.50メッシュ以上の粗粉量が1.0重量%であるアクリル樹脂コートされたフェライトキャリア9.5重量部とを混合し、現像剤とした。

【0224】得られた現像剤を用いて、実施例17と同様にランニングテストを行った結果、カブリは目立たず、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。キャリアの表面を観察したところ、スペントは実施例17より少し悪いが、実用レベルであった。

【0225】実施例20  
単体混合物の処方以下のようにした以外は、実施例18と同様にして重量平均粒度8.2μmのトナーを得た。

・スチレン 180g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 20g  
・パラフィンワックス (m. p. 65℃) 80g  
・C. I. ビグメントブルー-15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=6.2万; Mw/Mn=5.5, 酸価70)

・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
【0226】得られたトナー粒子は、表面に複数の凹部を有していることが確認された。トナーの $R/r$ は1.04であり、 $L/L_0$ は1.04であった。また、粒子の断面を観察したところ、表面から粒子の径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0227】このトナーに実施例17と同様に疎水性シリカを外添した後、実施例18と同様に現像剤とした。【0228】このようにして得られた現像剤を用いて、実施例18と同様にして、20,000枚のランニングテストを行った結果、画像濃度が1.4以上でカブリもなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。

【0229】比較例16  
イオン交換水1200mlにγ-アミノプロピルトリメトキシラン0.25gを加え、糊水性コロイダルシリカ5gを加え、60℃に加熱してTK式ホモミキサーを用いて、10,000rpmで15分間分散させた。さらに、1/10NのHCl水溶液を加えて系内pHを6とした。

・スチレン 180g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 20g  
・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 80g  
・C. I. ビグメントブルー-15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=5.5万; Mw/Mn=10.2, 酸価70)

・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
【0230】上記処方を容器中で60℃に加熱し、TK式ホモミキサーを用いて溶解し、分散して単体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤ジ

42

メチル2, 2'-アゾビスイソブチレート1.1g及び2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルベンゾニトリル)10gを加えて溶解し、単体混合物を調製した。

【0231】水系分散媒体を入れた2リットルのプラスチック中に上記単体混合物を投入し、窒素雰囲気下で、60℃でTK式ホモミキサーを用いて9,000rpmで60分間攪拌し、単体混合物を造粒した。その後パドル攪拌器で攪拌しつつ60℃で20時間重合させた。重合反応終了後反応生成物を冷却し、NaOHを加えコロイダルシリカを溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより重合トナーを得た。

【0232】得られたトナー重量平均粒度は8.9μmで、シャープな粒度分布を有していた。また、粒子は若干不定形化していることが確認された。トナーの $R/r$ は1.02であり、 $L/L_0$ は1.03であった。しかし、粒子の断面を観察したところ、ワックスを主体とした相が表面近くにも存在し、表面までの深さが粒子径の0.15倍よりも薄い領域に、ワックスの粒子が10個中に1個あり、界面も実施例18に比べて明確ではなかった。

【0233】このトナーに実施例18と同様に疎水性シリカを外添した後、実施例18と同様に現像剤とした。このようにして得られた現像剤を用いて、実施例18と同様にランニングテストを行った結果、特に高湿度環境において、ランニングが通ひつれトナー飛散が機内で汚れるようになり、画像濃度も顕著に低下し、表面が汚れた。このとき、キャリア表面及び現像スリーブ表面を観察したところ、トナー組成物による汚染が著しかった。

【0234】実施例21  
単体混合物の処方以下のようにした以外は、実施例17と同様にして重量平均粒度8.7μmのトナーを得た。

・スチレン 175g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 25g  
・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g  
・C. I. ビグメントブルー-15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=4.5万; Mw/Mn=3.0, 酸価50)

・スチレン 180g  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
【0235】得られたトナー粒子は表面に複数の凹部を有していることが確認された。トナーの $R/r$ は1.03であり、 $L/L_0$ は1.03であった。また、粒子の断面を観察したところ、表面から粒子の径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0236】このトナーに実施例17と同様に疎水性シリカを外添した後、実施例17で用いたキャリアと同じキャリアを混合し現像剤とした。このようにして得られ

(23)

43

た現像剤を用いて、実施例17と同様にランニングダストを行った結果、カブリはなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。キャリアの表面を観察したところ、スペントは実施例18と同じ程度で、実用レベルであった。

[0237] 比較例17  
イオン交換水1200mlに、アーマノプロピルトリエトキシラン0.25gを加え、親水性コロイダルシリカ5gを加え、60℃に加熱してTK式ホモキヤサーを用いて、10,000rpmで15分間分散させた。さらに、1/10NのHCl水溶液を加えて系内pHを6とした。

・スチレン 180g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 20g  
・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 80g  
・C. 1. ビジメントブルー-15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=6.1万; Mw/Mn=10.2, 酸価70) 2g

・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
[0238] 上記材料を容器中で60℃に加熱し、TK式ホモキヤサーを用いて溶解、分散して単体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート1g及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタノニトリル)10gを加えて溶解し、単体混合物を調製した。

[0239] 前記水系分散体を入れた2リットルのフラスコ中に上記単体混合物を投入し、真空雰囲気下で、60℃でTK式ホモキヤサーを用いて9,000rpmで60分間攪拌し、単体混合物を溶解した。その後バトル攪拌器で攪拌しつつ60℃で20時間重合した。重合反応終了後反応生成物を冷却し、NaOHを加えてネコロイダルシリカを溶解し、ろ過、水洗、乾燥することによりトナーを得た。

[0240] 得られたトナー-重量平均粒径は9.2μmで、シャープな粒度分布を有していた。また、粒子は若干不定形化していることが確認された。トナーのR/rは1.02であり、L/L<sub>0</sub>は1.03であった。しかし、粒子の断面を観察したところ、ワックスを主体とした相が現像近くにも存在し、表面までの厚さが粒径の0.15倍よりも薄い領域に、ワックスの粒子が20個中に3個あり、界面も実施例17に比べて明確ではなかった。

[0241] このトナーに実施例17と同様に疎水性シリカを外添した後、実施例17で用いたキャリアと同じキャリアを混合して現像剤とした。このようにして得られた現像剤を用いて、実施例17と同様にランニングダストを行った。特に高温高湿度環境において、ランニングが進行につれてトナー飛散が機内で汚れるようになり、画像にも影響が、出てきたので、ランニングを8,00

44

0枚で中止した。このとき、キャリア表面を観察したところ、キャリアスペントが著しかった。

[0242] 実施例22  
単体混合物の処方を変えて以下のようにした以外は、実施例18と同様に重量平均粒径8.3μmのトナーを得た。

・スチレン 175g  
・2-エチルヘキシルアクリレート 25g  
・パラフィンワックス (m. p. 75℃) 10g  
・C. 1. ビジメントブルー-15:3 10g  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw=5.7万; Mw/Mn=3.3, 酸価50)

5g  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3g  
[0243] 得られたトナー-粒子は表面に複数の凹部を有していることが確認された。トナーのR/rは1.03であり、L/L<sub>0</sub>は1.03であった。また、トナー粒子の断面を観察したところ、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0244] このトナーに実施例18と同様に疎水性シリカを外添してトナーを得た。このトナー-重量平均粒径は9.4μmで、シャープな粒度分布を有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/rは1.08であり、L/L<sub>0</sub>は1.26であった。さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表面層と、ワックスを主体とする中心部に分離したカプセル構造を有しており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0245] この現像剤を用いて、市販のフルカラー複写機(カラーレーザーコピー1キヤノン製)を改造した改造機で面出しを行った。現像スリーブ3に対向する感光体4表面には、静電層として時部-610V、明部-190Vの増幅が形成され、かかるスリーブと感光体表面との間隙を400μmに設定した。ここに、バイアス電源の直流成分を-500Vとし、交流成分の周波数を1.2KHz、ピークピーク電圧を1.2KVPとして印加し現像を行った。このとき、現像領域における帯電粒子の体積比率は、20%であった。

[0246] 上記の条件で20,000枚のランニングダストを行った結果、画像濃度が1.35以上でカブリが殆どなく、非常に解像力の高い画像が安定して得られた。

[0247] 実施例23  
0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液と1MのCaCl<sub>2</sub>水溶液を調製し、TK式ホモキヤサー(特殊機械工業(株))を用いて、0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を451gとイオン交換水709gを投入し、12000rpmで攪拌した。1M CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7gを、70℃に加熱し、上記ホモキヤサー攪拌下に徐々に加え、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>分酸液を得た。

・スチレン 170重量部  
・ブチルアクリレート 30重量部  
・パラフィンワックス (m. p. 65℃) 35重量部  
・スチレン-メタクリル酸共重合体 6重量部

(24)

45

・フタロシアニンブルー 12重量部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

[0248] 上記組成物を60℃に加熱し、エバロマイルダ(佐原製作所(株)製)を用いて予備重合を行った。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート10重量部を加えて溶解し、単体混合物を調製した。単体組成物を2リットルフラスコ内のCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>分散液中に投入した。この時の槽温は60℃、TKホモキヤサー回転数は10000rpmであり、投入後20分間で単体組成物の造粒物を得た。その後、バトル攪拌で攪拌しつつ、60℃で3時間反応させ、更に80℃に温度を上げ、10時間反応させて重合を完了した。重合反応終了後、反応生成物を冷却し、5Nの塩酸54gを加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより、トナー-Aを得た。

[0249] 得られたトナー-Aの粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均粒径(D<sub>4</sub>)8.1μmでシャープな粒度分布を有していた。また、トナー粒子の表面は、複数の凹部を有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/rは1.08であり、L/L<sub>0</sub>は1.26であった。さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする表面層と、ワックスを主体とする中心部に分離したカプセル構造を有しており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

[0250] 得られたトナー-A100重量部に対して、疎水性シリカ0.8部を外添し、疎水性シリカが外添されているトナー-Aを得た。

[0251] トナー-Aを、キヤノン製複写機FC-2の現像装置を図8に示したものに改造した複写機を用いて評価した。

[0252] その結果、5,000枚の通紙耐久後も現像剤相持体上、感光体上等の融着も見られず、またカブリ、濃度低下等の画像劣化も見られなかった。またオフセット性も良好で裏汚れ等も見られなかった。尚、定着機の温度設定は140℃で行った。

[0253] 実施例24  
実施例23の着色剤をグラフィックカラーボンブラック5重量部に変え、ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物の量を3.5重量部としたこと以外は、実施例23と同様にトナー-Bを得た。トナーの平均粒径は8.3μmであった。

[0254] トナー-B100重量部に対して、疎水性シリカ0.7重量部を外添し、疎水性シリカが外添されているトナー-Bを得た。このトナー-Bを用い、実施例23と同じ現像装置を使用し画像、耐久評価を行った。

46

[0255] その結果、実施例23同様良好な画像が得られた。

[0256] 実施例25  
スチレン-メタクリル酸共重合体を4重量部とし、着色剤をパーマネントバイオエーノングに変えたこと以外は、実施例23と同様にトナー-Cを得た。トナーの平均粒径は8.7μmであった。トナーのR/rは1.05であり、L/L<sub>0</sub>は1.10であった。

[0257] このトナー-C100重量部に対して、疎水性シリカ0.65重量部を外添し、疎水性シリカが外添されているトナー-Cを得た。このトナー-Cを用い、実施例23と同じ現像装置を使用し画像、耐久評価を行った。

[0258] その結果、実施例23同様良好な画像が得られた。

[0259] 比較例19  
・スチレン-ブチルアクリレート共重合体 200重量部  
・パラフィンワックス (m. p. 65℃) 35重量部  
・スチレン-メタクリル酸共重合体 6重量部  
・フタロシアニンブルー 12重量部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

[0260] 上記組成の混合物を作製し、粉砕法トナーを作製した。粉砕機内への融着が発生し、粉砕効率の悪化を示した。また、得られた粉砕物は流動性が悪くブロッキングを生じ、トナー化は困難であった。

[0261] 比較例20  
比較例19のバラフィンワックスを13重量部に変え、硫酸、粉砕、分散して着色微粉砕物(平均粒径8.3μm)を得た。着色微粉砕物100部に対して、疎水性シリカ0.8部を外添してトナー-Dを得た。この粉砕法トナー-Dを用い、実施例23と同じ現像装置を使用し画像、耐久評価を行った。

[0262] その結果、画像はカブリを生じ劣化した。また、3,000枚耐久時において現像剤相持体上に融着を生じた。また、定着温度は15℃上昇した。

[0263] 実施例26  
0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液と1MのCaCl<sub>2</sub>水溶液を用意し、TK式ホモキヤサー(特殊機械工業(株))を用いて、0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を451gとイオン交換水709gを投入し、12000rpmで攪拌した。1M CaCl<sub>2</sub>水溶液67.7gを、70℃に加熱し、上記ホモキヤサー攪拌下に徐々に加え、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>分酸液を得た。

・スチレン 170重量部  
・ブチルアクリレート 30重量部  
・パラフィンワックス (m. p. 70℃) 50重量部  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (Mw/Mn=3.1) 6重量部



(25)

47

・フタロニンブルー 12 重量部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3 重量部

【0264】上記組成物を60℃に加熱し、エバラムーダ（佐原製作所（株）製）を用いて予備混合を行った。さらに、60℃に保持しながら、重合開始剤ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート10重量部を加えて溶解し、単量体組成物を調製した。単量体組成物をフラスコ内のCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>分散液中に投入した。この時の温度は60℃、TKがモミキサー回転数は1000rpmであり、投入後20分間で単量体組成物の造粒3時間反させ、更に80℃に温度を上げ10時間反させさせて重合を完了した。重合反応終了後、反応生成物を冷却し、5Nの塩酸54gを加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより、トナーEを得た。

【0265】得られたトナーEの粒径をコーンタルカウンターで測定したところ、重量平均粒径8.0μmでシャープな粒度分布を有していた。また、トナー粒子の表面は、複数の凹部を有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/rは1.10であり、L/L<sub>0</sub>は1.18であった。さらに、トナー粒子の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする殻部と、ワックスを主体とする中心部に分かれており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0266】得られたトナーE100重量部に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.8重量部を外添した。疎水性シリカが外添されているこのトナーE7重量部と、アクリル樹脂コートされたフェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤とした。この現像剤トナーを用いて、キャノン製フルカラー複写機CLC-500で未定着画像を得た。

【0267】未定着画像を図9に示す定着装置を使用し て定着した。この定着装置のフィルムの配役材に圧接する面の境界表面積力は20dyne/cmであり、表面電気抵抗は1×10<sup>6</sup>Ω/cmであった。この定着装置において、加熱体の後退速度は150W、加圧ローラーの線圧は5kg、加圧ローラーとフィルムのニップは4mm、定着処理速度は45mm/secに設定し、耐熱シートとしては配役材との接触面にPTFEに導電性物質（カーボンブラック）を添加した低抵抗の層型層を有する厚さ20μmのポリイミドフィルムを使用した。この時、加熱体の後退速度T<sub>1</sub>が130℃に達するまでに要した時間は約0.5秒であった。更にこの時の温度T<sub>2</sub>は126℃、温度T<sub>3</sub>は126℃であった。

48

【0268】得られた定着画像は紙へのトナーの浸み込みや裏移りがなく、定着性も良好でフィルムへのオフセットもない良好な画像が得られた。また、同定着条件において2,000枚の連続定着試験を行ったところ、定着性も良好でフィルムへのオフセット現象も生ぜず良好な定着画像が得られた。

【0269】実施例27

着色剤をバーマントイエロー-NCGに変え、ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物の量を4部としたこと以外は、実施例26と同様にトナーFを得た。トナーFの平均粒径は8.4μmであった。トナーのR/rは1.07であり、L/L<sub>0</sub>は1.17であった。  
【0270】トナーF100重量部に対して、疎水性シリカ0.7重量部を外添し、疎水性シリカが外添されているトナーFを得た。このトナーF7.5重量部と、アクリル樹脂コートされたフェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤とした。実施例26と同様定着試験を行った結果、実施例26同様オフセットもない良好な画像が得られた。

【0271】実施例28

実施例26と同様に分散液を調製した。  
・スチレン 170重量部  
・2-エチルヘキシルアクリレート 30重量部  
・パラフィンワックス 40重量部  
・スチレン-メタクリル酸 (Mw/Mn=3.0) 6.5重量部  
・磁性体（チタンカップリング剤4%処理）140重量部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

【0272】上記組成物を60℃に加熱し、エバラムーダ（佐原製作所（株）製）を用いて予備混合を行った。さらに、60℃に保持しながら重合開始剤ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート10重量部を加えて溶解し、単量体組成物を調製した。単量体組成物をフラスコ内のCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>分散液中に投入した。この時の温度は60℃、TKがモミキサー回転数は1000rpmであり、投入後20分間で単量体組成物の造粒3時間反させ、更に80℃に温度を上げ10時間反させさせて重合を完了した。重合反応終了後、反応生成物を冷却し、濾過、水洗、乾燥することにより、トナーGを得た。

【0273】得られたトナーGの平均粒径をコーンタルカウンターで測定したところ、重量平均粒径9.0μmでシャープな粒度分布を有していた。また、トナー粒子の表面は、複数の凹部を有していることが電子顕微鏡による観察で確認された。トナーのR/rは1.07であり、L/L<sub>0</sub>は1.15であった。さらに、トナー粒子

(26)

49

の断面を染色超薄切片法により透過型電子顕微鏡で観察したところ、スチレン-アクリル樹脂を主体とする殻部と、ワックスを主体とする中心部に分かれており、表面から粒子の粒径の0.15倍の深さまでの表面近傍には、ワックスを主体とする相が存在しないことが確認された。

【0274】得られたトナーG100重量部に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.8重量部を外添した。疎水性シリカが外添されているトナーG7重量部とアクリル樹脂コートされたフェライトキャリア93重量部とを混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて、キャノン製複写機P-1215で未定着画像を得た。

【0275】未定着画像を図9に示す定着装置で定着した。この定着装置のフィルムの配役材に圧接する面の境界表面積力は20dyne/cmであり、表面電気抵抗は1×10<sup>6</sup>Ω/cmであった。この定着装置において、加熱体の後退速度は45mm/secに設定し、耐熱シートは5kg、加圧ローラーとフィルムのニップは4mm、定着処理速度は150W、加圧ローラーの線圧は5kg、加圧ローラーとフィルムのニップは4mm、定着処理速度は45mm/secに設定し、耐熱シートとしては配役材との接触面にPTFEに導電性物質（カーボンブラック）を添加した低抵抗の層型層を有する厚さ20μmのポリイミドフィルムを使用した。この時、加熱体の後退速度T<sub>1</sub>が140℃に達するまでに要した時間は約0.5秒であった。更にこの時の温度T<sub>2</sub>は136℃、温度T<sub>3</sub>は136℃であった。

【0276】得られた定着画像は紙へのトナーの浸み込み、裏移りがなく、定着性も良好でフィルムへのオフセットもない良好な画像が得られた。また、同定着条件において5,000枚の連続定着試験を行ったところ、定着性も良好でフィルムへのオフセット現象も生ぜず良好な定着画像が得られた。

【0277】比較例20  
・スチレン-ブタジエン共重合体 (17:3) 200重量部  
・パラフィンワックス (m.p.70℃) 50重量部  
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 6重量部  
・フタロニンブルー 12重量部  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物 3重量部

【0278】上記組成（トナーEと同様組成）の現像剤を粉砕しトナー化を試みたが、粉砕時に溶解、プロロッキングを生じ、トナー化はできなかった。粉砕法においては、多量の難型剤の含有はできなかった。

【0279】比較例21

比較例20の難型剤部数を15部として、粉砕法トナーを作製した。このトナーで実施例4と同様定着試験を行

50

ったところ、オフセット現象を生じた。また、耐プロロッキング性も劣化した。

【0280】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のトナーによれば、経時劣化のない耐久性に優れたトナーが得られ、また、定着性、耐プロロッキング性、帯電安定性、保存安定性等に優れることから、画像濃度が高く、がさつきのない非常に鮮明な画像を得ることができる。

【0281】本発明の画像形成方法によれば、画像濃度が高く、解像力に優れた画像が得られ、また長時間の使用でもトナー性能に変化がなく安定した画像が形成される。

【0282】さらに、本発明の画像形成方法及び加熱定着方法によれば、画像濃度が高く、カブリ等の画像劣化を生じない画像を得ることができ、定着時においても、ウエイト時間が実質的にないか、もしくは短時間であり、かつ、低消費電力でオフセット現象も発生しなくすることができ。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーの外形状を説明するための図である。

【図2】本発明のトナーの断面を説明するための図である。

【図3】トナーの最大内径田及び最小外径田を説明するための図である。

【図4】トナーの周辺角を説明するための図である。

【図5】本発明に係る現像装置の概略的部分拡大図である。

【図6】本発明に係る現像装置の感光体とスリプ間の拡大図である。

【図7】本発明に係る現像装置の感光体とスリプ間の拡大図である。

【図8】本発明に係る現像装置の概略的部分拡大図である。

【図9】本発明に係る加熱定着装置の概略的説明図である。

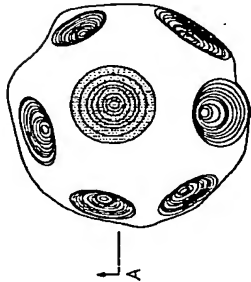
【図10】本発明に係る他の加熱定着装置の概略的説明図である。

【符号の説明】

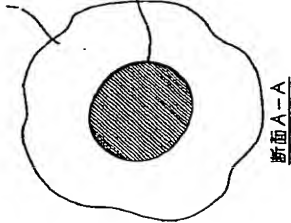
- 1 A相（高軟化点樹脂）
- 2 B相（低軟化点物質）
- 3 現像剤担持体（スリプ）
- 4 感光体ドラム
- 5 トナー
- 6 磁性粒子
- 7 バイアス電線
- 8 固定磁石
- 9 現像剤
- 10 電線

(27)

【図1】

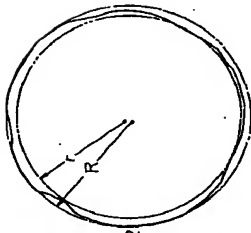


【図2】

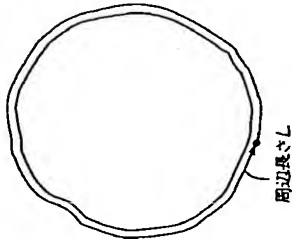


断面A-A

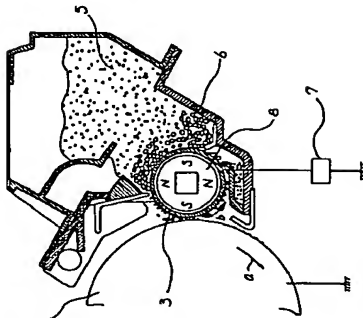
【図3】



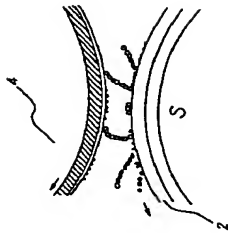
【図4】



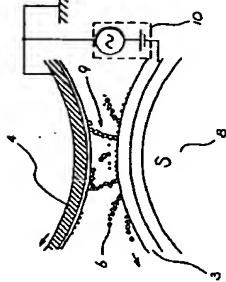
【図5】



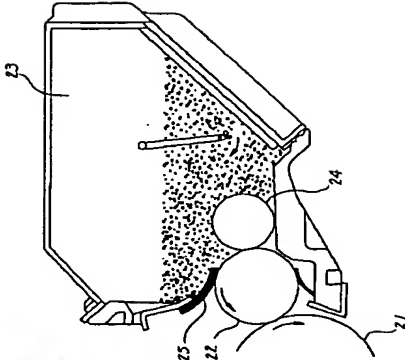
【図7】



【図6】

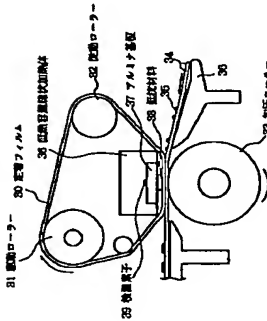


【図8】

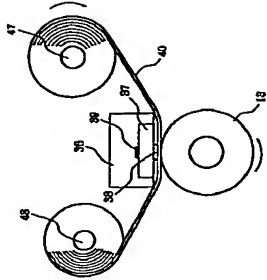


(28)

【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 千葉 雄彦  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72)発明者 神林 誠  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内